

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09241387 A**

(43) Date of publication of application: **16.09.97**

(51) Int. Cl.

**C08J 3/12**  
**// C08L 27:18**

(21) Application number: **08073090**

(22) Date of filing: **05.03.96**

(71) Applicant: **DU PONT MITSUI FLUOROCHEM  
CO LTD**

(72) Inventor: **HORI YOSHIHIRO**

**(54) PROCESS FOR GRANULATING PARTICULATE  
POLYTETRAFLUOROETHYLENE POWDER**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for performing the solid/liquid mixing granulation of a particulate polytetrafluoroethylene powder.

SOLUTION: In a process for granulating a particulate polytetrafluoroethylene powder by allowing the powder to

tumble and disintegrate while spraying it with a binder, the binder is an aqueous surfactant solution containing colloidal polytetrafluoroethylene particles and having a surface tension of  $25 \times 10^{-5}$  N/cm or below at 20°C.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241387

(43) 公開日 平成9年(1997) 9月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	CEW		C 0 8 J 3/12	CEWZ
// C 0 8 L 27:18				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-73090

(22) 出願日 平成8年(1996) 3月5日

(71) 出願人 000174851

三井・デュボンフロロケミカル株式会社  
東京都千代田区猿楽町1丁目5番18号

(72) 発明者 堀 芳廣

静岡県清水市横砂東町26-24

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54) 【発明の名称】 粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末の造粒方法

(57) 【要約】

【課題】 粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末の固液混合造粒法を改良する。

【解決手段】 バインダーを噴霧しながら粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末に転動作用と解砕作用を与えて該粉末を造粒する方法において、バインダーがポリテトラフルオロエチレンコロイド粒子を含む20℃における表面張力 $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下の界面活性剤の水溶液であることを特徴とする粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末の造粒方法が提供される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダーを噴霧しながら粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末に転動作用と解砕作用を与えて該粉末を造粒する方法において、バインダーがポリテトラフルオロエチレンコロイド粒子を含む20℃における表面張力 $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下の界面活性剤の水溶液であることを特徴とする粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末の造粒方法。

【請求項2】 バインダー中に含まれるポリテトラフルオロエチレンコロイド粒子の量が5～50重量%である請求項1記載の造粒方法。

【請求項3】 界面活性剤がパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基を疎水基とするものである請求項1又は2記載の造粒方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、粒状ポリテトラフルオロエチレン粉末の固液混合造粒法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）は、融点以上の温度においても流動性が乏しいため、それを成形する際には圧縮予備成形・焼成という方法が取られている。このため粒状PTFE粉末自体の性質が、成形性や成形品の物性に大きな影響を与える。そこで粒状PTFE成形粉末に要求される特性として、金型への充填等の取扱い易さの点から粉末流動性が良好であること、出来るだけ小さな金型で圧縮予備成形が出来るように見かけ密度が大きいこと、出来るだけ小さな予備成形圧力によって緻密な成形品が得られるよう粉末の一次粒子の粒径が出来るだけ小であること等の要求を基本的に満足するものでなければならない。

【0003】 この様な特性を得るため、従来懸濁重合法により得られるPTFE粗粒子を微粉碎し、次いでこれを造粒し2次粒子を形成させることが提案されている。この造粒方法の主なものは、水に不溶性または難溶性の有機液体と水との混合液中に上記微粉碎PTFE粉末を添加し、0～100℃の温度で攪拌し造粒する方法（特公昭44-22619）や、上記微粉碎PTFE粉末に有機液体を噴霧しながら当該粉末に転動作用と解砕作用を与えて造粒する方法がある（特公昭43-6290）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前者の方法は水に不溶性の有機液体としてトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 1, 1-トリクロロエタンまたはトリクロロトリフルオロエタン等の有機液体を使用するため環境汚染問題等があり、近年はこの方法を忌避する傾向がある。更にこの方法で粒状PTFE粉末と充填材との混合粉末を造粒する場合には、混合粉末から充填材が脱離し易いという問題がある。一方、後者

の方法は有機液体を比較的自由に選択できるため、塩素系有機液体に起因する環境汚染問題を回避することが出来るが、得られた造粒粉末は、前者の方法によって得られる造粒粉末に比べて見かけ密度及び粉末流動性が低いという問題がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は後者の改良方法であって、環境汚染及び作業衛生上の問題が無く、PTFEと充填材との混合粉末の造粒において充填材の脱離が無く、且つ前者の方法と同等またはそれ以上の高い見かけ密度を有する造粒粉末を製造することができる。

【0006】 すなわち、本発明によれば、バインダーを噴霧しながら粒状PTFE粉末に転動作用と解砕作用を与えて該粉末を造粒する方法において、バインダーがPTFEコロイド粒子を含む20℃における表面張力 $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下の界面活性剤の水溶液であることを特徴とする粒状PTFE粉末の造粒方法が提供される。

【0007】 本発明に用いられる粒状PTFE粉末は、懸濁重合によって得られるテトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）の単独重合体、或いはTFEと1.0重量%以下の共重合可能な単量体（例えばヘキサフルオロプロピレン乃至パーフルオロアルキルビニルエーテル等）との共重合体であって、上記重合によって得られたPTFE粗粉末を微粉碎した粒径5～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～50 $\mu\text{m}$ の粉末である。

【0008】 この様な粒状PTFE粉末は、各種充填材を含んでいても良い。充填材は特に限定されず、通常粒状PTFEと混合使用されるものであれば、如何なるものでも良い。例えば、ガラス、カーボン、グラファイト、マイカ、ブロンズ、二硫化モリブデン、アルミナ、酸化ジルコニウム、炭化珪素などの粉末または繊維状粉末を例示できる。

【0009】 本発明はバインダーとして、液体バインダーと固体バインダーの双方を使用することに特徴を有する。液体バインダーとしては、25℃における表面張力が $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下の界面活性剤の水溶液が使用される。バインダーの主成分が水であるということは、塩素系有機液体による環境汚染問題、また炭化水素系有機液体による火災及び作業衛生上の問題を回避できることを意味し、また表面張力が $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下であるということは、この水溶液が粒状PTFE粉末を濡らしてバインダーとして作用し得ることを意味している。

【0010】 通常、粒状PTFEの固液混合造粒法に用いる有機液体の表面張力は $45 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 、以下のものであって、例えば、

メタノール	( $22.6 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ )、
エタノール	( $22.3 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ )、
イソプロパノール	( $21.7 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ )、

	3
n-ヘキサシ	(18.4 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)
m-キシレン	(28.9 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)
四塩化炭素	(26.8 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)
トリクロロエチレン	(29.0 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)
パークロロエチレン	(30.0 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)
アセトン	(23.7 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)
メチルエチルケトン	(24.6 × 10 <sup>-5</sup> N/cm)

【0011】これらの有機液体と同等またはそれよりも低い25 × 10<sup>-5</sup> N/cm以下というバインダーとしての水溶液の表面張力は、ふっ素系アニオン系界面活性剤の使用により達成できる。

【0012】ふっ素系アニオン系界面活性剤の種類は特に限定されず、要は25 × 10<sup>-5</sup> N/cm以下の低表面張力を水溶液に与えることが出来るものであれば良く、疎水基として直鎖型のパーフルオロアルキル基を持つものであっても分枝型のパーフルオロアルケニル基を持つものであっても良い。また、親水基としてスルホン酸基を持つものであっても、カルボン酸基を持つものであっても良い。

【0013】例えば、有利に使用し得るふっ素系界面活性剤としては、下記の構造式、C<sub>9</sub>F<sub>17</sub>-O-Ph-O-SO<sub>3</sub>Na、C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COONH<sub>4</sub>、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>Na、で表されるものが例示される。

【0014】ふっ素系アニオン系界面活性剤の使用量は、バインダー表面張力を25 × 10<sup>-5</sup> N/cm以下にすることが出来る量であり、通常粒状PTFE粉末に対し0.1~5.0重量%の範囲で使用される。もちろんこれ以上の量を使用しても良いが、経済的に不利となる。

【0015】固体バインダーとしては、PTFEコロイド粒子が使用される。かかる粒子はテトラフルオロエチレンを乳化重合することにより得ることが出来、通常その平均粒子径は0.1~0.3 μmの範囲に有り、水に分散した状態で存在する。本発明のバインダー中の固体バインダーの量は、特に限定されず5~50重量%の範囲で、且つ粒状PTFE粉末(粒状PTFE粉末と充填材との混合粉末においてはその合計量)に対し5~25重量%添加出来るように適宜選択して使用すれば良い。

【0016】ふっ素系アニオン系界面活性剤は、水の表面張力を下げるのには有効であるが、高価であるため、しばしばその使用量は節減され、PTFEコロイド粒子を水中に安定に分散させるのには不十分な量となることがある。そのような場合には、炭化水素系界面活性剤によりPTFEコロイド粒子の分散安定性を補うことが出来る。炭化水素系界面活性剤はアニオン系でもノニオン系でも良いが、PTFEコロイド粒子に高い分散性を与えることが出来る炭化水素系アニオン系界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルエチレンスルホン酸(ポリオキシエチレンのnは1~6、ア

ルキルの炭素数は8~11)、アルキルベンゼンスルホン酸(アルキルの炭素数は10~12)、ジアルキルスルホコハク酸エステル(アルキルの炭素数は8~10)、などのNa、K、Li及びNH<sub>4</sub>塩を例示することが出来る。

【0017】炭化水素系界面活性剤の使用量は、PTFEコロイド粒子に対し1~10重量%、好ましくは1.5~5重量%の範囲で添加される。炭化水素系界面活性剤が1重量%以下の添加量では、PTFEコロイド粒子の分散安定効果が低く、また10重量%を越える添加量では経済的に不利である。

【0018】本発明のバインダーを粒状PTFE粉末(粒状PTFE粉末と充填材との混合粉末)に噴霧する量は30~200重量%の範囲である。バインダーの量が30重量%より少ない場合には、粒状PTFE粉末を十分に湿潤することが出来ず造粒が不十分になる傾向があり、一方、200重量%を越える場合には粒状PTFE粉末が塊化し造粒粉末の粒径が大きくなり過ぎる傾向がある。

【0019】固体バインダー、即ちPTFEコロイド粒子は造粒粉末を締め固め、かさ密度を高める性質があり、且つ充填材の離脱を防止する性質が有る。一方、その過度の添加は造粒粉末の粉末流動性を低下させる傾向がある。

【0020】本発明の造粒方法は、平均粒径5~50 μmの粒状PTFE粉末に転動作用と解砕作用を与えつつ前述のバインダーを噴霧することによって造粒することから成る。使用し得る造粒装置は上記両作用を粒状PTFE粉末に与えることが出来るものであれば、特に限定されない。

【0021】本発明の方法を、例えば図1に示す造粒装置を用いて実施する態様に従って説明すれば、次のとおりである。

【0022】あらかじめシェル1に投入されている粒状PTFE粉末上にスプレー2よりバインダーが噴霧(矢印で示す)され、粒状PTFE粉末は湿潤し塊化する。

【0023】湿潤し塊化した粒状PTFE粉末は、回転円盤(アジテーター)3により遠心力と旋回力が与えられ、アジテーター上を矢印Aの方向に向かって円弧を描きながら転がる転動作用を受ける。アジテーターの周速度は約6.25 m/secである。

【0024】転動作用を受けつつ塊化した粒状PTFE粉末は、シェル1の円筒状壁面部5に取り付けられた高速で回転するチョッパー4により解砕され、平均粒径100~1000 μmの造粒粉末となる。チョッパー4は、複数の羽根を放射線状に備えたもので、塊化した粒状PTFE粉末を解砕するカッター羽根と塊化した粒状PTFE粉末を解砕しながら中心部の方向に飛散させる造粒羽根からなるもの好ましい。

【0025】この平均粒径100~1000 μmの造粒

粉末は、アジテーター外周部の曲面と円筒上壁面部5との微小隙間部7の下方から吹き上げる空気流によって円筒状壁面部5に沿って上昇し、シェル1のラッパ状部6で矢印Bの方向、即ち中心部に向かって反転し、転動・解砕作用が繰り返される。この繰り返しの造粒粉末は、徐々にその形状が整えられ整粒化して行く。

【0026】造粒は円筒状壁面部外側に備えられたジャケットに通水し、塊化した粒状PTFE粉末（或いは粒状PTFE粉末）を加熱しながら行っても良い。

【0027】造粒時間はバインダーを噴霧する前半部が2～10分、バインダーの噴霧を止め転動・解砕作用を行う後半部が2～10分である。

【0028】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例及び比較例には下記のものを使用した。

【0029】a). 粒状PTFE粉末

①TFE単独重合体（テフロン<sup>®</sup>7-J；三井・デュボンフロロケミカル社製）

②変性PTFE（テフロン<sup>®</sup>70-J；三井・デュボンフロロケミカル社製）

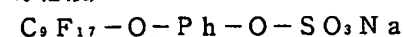
③充填剤（コークス及びグラファイト）入りPTFE（テフロン<sup>®</sup>1691-J；三井・デュボンフロロケミカル社製）

④充填剤（ガラス）入りPTFE（テフロン<sup>®</sup>1605-J；三井・デュボンフロロケミカル社製）

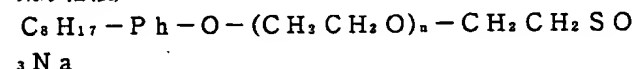
b). バインダー成分

成分①（固体バインダー；平均粒径0.22μmのPTFEコロイド粒子）

成分②（液体バインダー；ふっ素系アニオン界面活性剤水溶液）



成分③（液体バインダー；炭化水素系アニオン界面活性剤水溶液）



(n=1, 2)

成分④（液体バインダー；炭化水素系アニオン界面活性剤水溶液）



|



成分⑤（液体バインダー；メタノール）

成分⑥（水）

【0030】

【実施例】

実施例1～6及び比較例1～3

表1に示される各種粒状PTFE粉末1500gを、ハイスピードミキサー（深江工業株式会社製；FS-G型）に投入し、表1に示されるバインダーを粒状PTFE粉末に噴霧しながら、水平回転盤で300rpm./min.で2分間転動・混合・攪拌する。その後、水平回転盤300rpm./min.で5分間、転動・混合・攪拌すると同時に、垂直羽根3000rpm./min.で2分間及び1500rpm./min.で3分間、解砕・分散し、造粒を行った。表1に示されるバインダー量及び成分①～⑥の量は、粒状PTFE粉末100重量部に対する重量部である。

【0031】また、バインダーの表面張力は、デュヌイ氏表面張力計により測定した。

【0032】この造粒された粉末について、平均粒径、見かけ密度、安息角、伸び、引っ張り強度、及び引っ張り弾性率を下記の方法により測定した。結果を表1に示す。

【0033】【平均粒径】造粒粉末の平均粒径をセイシエン企業社製のRPS-85型粒径測定器により測定した。

【0034】【見かけ密度、安息角】造粒粉末の見かけ密度及び安息角をASTM D-1457に従って測定した。結果を表1に示す。

【0035】【伸び値、引っ張り強度、引っ張り弾性率】造粒粉末を600kg/cm<sup>2</sup>で予備成形し、380℃で3時間焼成し、厚さ2mmの平板をつくり、これからASTM D-638に従って試験片を打ち抜き、伸び値引っ張り強度を測定した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

表 1

		実 施 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
原料粉末	PTFE粉末①	100	0	0	0	0	0	100	0	0
	粒状PTFE粉末②	0	100	0	0	0	0	0	0	0
	粒状PTFE粉末③	0	0	100	100	100	0	0	100	100
	粒状PTFE粉末④	0	0	0	0	0	100	0	0	0
バイ ン ダ ー	バインダー量	50	60	60	60	80	60	60	60	40
	成分①	7.7	12.0	8.0	16.4	22.0	4.8	17.6	0	0
	成分②	0.171	0.240	0.184	0.351	0.132	0.105	0	1.2	0
	成分③	0.169	0.250	0.176	0.358	0.484	0	1.173	0	0
	成分④	0	0	0	0	0	0.093	0	0	0
	成分⑤	0	0	0	0	0	0	0	0	40.0
	成分⑥	41.95	47.5	51.640	42.871	57.384	55.002	41.227	58.800	0
造 粒 粉 末 の 物 性	バインダー表面 張力( $10^{-5}$ N/cm)	17.0	18.0	17.6	18.7	18.0	18.8	33.0	18.2	23.0
	平均粒径( $\mu$ m)	276	324	234	255	483	400	263	620	185
	見掛け密度 (g/l)	777	758	683	715	758	808	632	517	474
	安息角( $^{\circ}$ )	35	34	33	34	34	31	40	37	41
	伸び値(%)	298	395	86	73	70	225	335	102	95
	引張り強度 (kg/cm $^2$ )	251	260	145	151	155	157	274	121	152
	引張り弾性 (kg/cm $^2$ )	4130	4432	6057	6682	6891	3557	4124	4903	5961

【0037】表1のデータによれば、バインダーの表面張力が $25 \times 10^{-5}$  Nダイン/cmを越える場合（比較例1）には、安息角が大きくなってPTFE造粒粉末の流動性が悪く、固体バインダーが含まれていない場合

（比較例2）には、実施例3、4及び5に比べてPTFE造粒粉末の安息角が大きくて流動性が悪いのみならず、見かけ密度が小さくなり、メタノールで造粒した場合（比較例3）には、PTFE造粒粉末が崩れ易く、その結果として流動性が低下し、かさ密度が小さくなる、ことが判る。

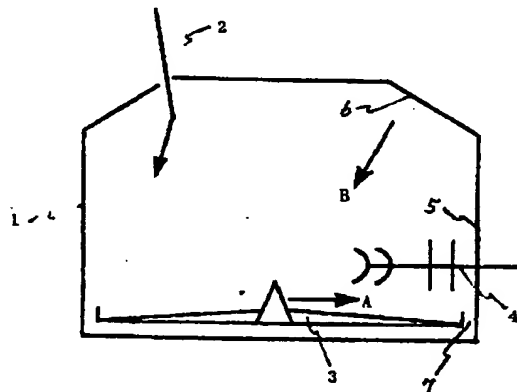
【0038】

【発明の効果】本発明のPTFE造粒粉末の製造方法は、環境汚染及び作業衛生上の問題が無く、PTFEと充填材との混合粉末の造粒において充填材の脱離が無く、且つ従来方法によるPTFE造粒粉末と同等またはそれ以上の高い見かけ密度を有する造粒粉末を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の方法の具体例を説明するための造粒装置の断面略示図である。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年2月13日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0009】本発明はバインダーとして、液体バインダーと固体バインダーの双方を使用することによって特徴を有する。液体バインダーとしては、 $20^{\circ}\text{C}$ における表面張力が $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下の界面活性剤の水溶液が使用される。バインダーの主成分が水であるということは、塩素系有機液体による環境汚染問題、また炭化水素系有機液体による火災及び作業衛生上の問題を回避できることを意味し、また表面張力が $25 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以下であるということは、この水溶液が粒状PTFE粉末を濡らしてバインダーとして作用し得ることを意味している。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0029】a) . 粒状PTFE粉末

①TFE単独重合体 (テフロン<sup>®</sup> 7-J ; 三井・デュボンフロロケミカル社製)

②変性PTFE (テフロン<sup>®</sup> 70-J ; 三井・デュボンフロロケミカル社製)

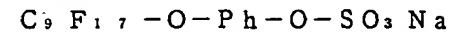
③充填剤 (コークス及びグラファイト) 入りPTFE (75重量%のテフロン<sup>®</sup> 7-Jと23重量%のコークス粉末と2重量%のグラファイト粉末との混合粉末)

④充填剤 (ガラス) 入りPTFE (75重量%のテフロン<sup>®</sup> 7-Jと25重量%のガラス繊維粉末との混合粉末)

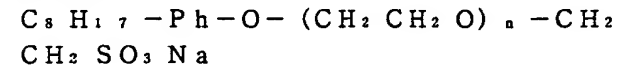
b) . バインダー成分

成分① (固体バインダー ; 平均粒径 $0.22 \mu\text{m}$ のPTFEコロイド粒子)

成分② (液体バインダー ; ふっ素系アニオン界面活性剤水溶液)

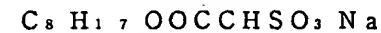
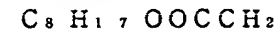


成分③ (液体バインダー ; 炭化水素系アニオン界面活性剤水溶液)



(n=1, 2)

成分④ (液体バインダー ; 炭化水素系アニオン界面活性剤水溶液)



成分⑤ (液体バインダー ; メタノール)

成分⑥ (水)